

51

Int. Cl. 3:

G 03 C 1/68

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

G 03 F 7/10

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 22 15 090 C 3

Patentschrift 22 15 090

11

21

22

23

24

25

Aktenzeichen: P 22 15 090.9-51

Anmeldetag: 28. 3. 72

Offenlegungstag: 12. 10. 72

Bekanntmachungstag: 13. 12. 73

Ausgabetag: 12. 2. 81

Patentschrift weicht von der Auslegeschrift ab

26

Unionspriorität:

27 28 29

1. 4. 71 V.St.v.Amerika 130470

30

Bezeichnung:

Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial

31

Patentiert für:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

32

Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;
Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A.v., Dipl.-Chem.;
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Salting, G., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

33

Erfinder:

Chen, Gwendoline Yusu Yu Teng, Wilmington, Del. (V.St.A.)

34

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 22 23 608

DE-OS 28 23 801

DE-OS 24 56 439

GB 8 50 453

US 38 74 488

US 32 65 765

US 30 24 180

J. Polymer Sci., Part C, No. 26, 1968, S. 37-67

Polymer Reprints, Vol. 10, No. 2, S. f und i, S.

24, 670, 673-674

Polymer Reprints, Vol. 11, No. 2, S. g, 414

Typographische Monatsblätter, St. Gallen,

Nr. 9, 1973

C.R. Acad. Sc. Paris, Serie C, Ausgabe 263,

04.07.1966, S. 42-45

Chimie Industrie - Genie Chimique, Vol. 96,

No. 3, Sept. 1966

Römpp Chemie Lexikon, 7. Aufl., Sp. 686

Kluckow - Zeplichel: Chemie und Technologie

der Elastomere, 3. Aufl., 1970, S. 550-557

EYREL, Kundeninformation der E.I. du Pont
de Nemours and Co.

Thermoplastic Rubber Kraton, Firmenschrift

der Shell Chemical Company, 1970

In Betracht gezogene ältere Anmeldungen:

DE-OS 21 38 582

DE 22 15 090 C 3

Patentansprüche:

1. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einer gegebenenfalls auf einen Schichtträger aufgetragenen fotopolymerisierbaren Schicht, enthaltend

1. wenigstens 30 Gewichtsprozent eines in einem Lösungsmittel löslichen elastomeren Copolymerisats als Bindemittel,
2. wenigstens 1 Gewichtsprozent einer additionspolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer endständigen, äthylenischen Gruppe und
3. einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Fotopolymerisationsinitiator,

dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein thermoplastisches Blockpolymerisat ist, das wenigstens zwei thermoplastische, nichtelastomere Polymerblöcke mit einer Einfriertemperatur über 25°C und zwischen den nichtelastomeren Polymerblöcken einen elastomeren Polymerblock mit einer Einfriertemperatur unter 10°C enthält.

2. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen, nichtelastomeren Polymerblöcke ein mittleres Molekulargewicht von 2000 bis 100 000 haben und daß der elastomere Polymerblock ein mittleres Molekulargewicht von etwa 25 000 bis 1 000 000 hat.

3. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotopolymerisierbare Schicht ein elastomeres Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymerisat als thermoplastisches Bindemittel enthält.

4. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotopolymerisierbare Schicht ein elastomeres Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymerisat als thermoplastisches Bindemittel enthält.

5. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotopolymerisierbare Schicht eine Dicke von etwa 13 µ bis 6,35 mm hat.

6. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine flexible Deckfolie auf der Seite der fotopolymerisierbaren Schicht vorliegt, die der an den Schichtträger angrenzenden Seite der Schicht gegenüberliegt.

7. Fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Deckfolie und der Oberfläche der fotopolymerisierbaren Schicht eine zusätzliche flexible Polymerisatfolie vorliegt.

Die Erfindung betrifft ein fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial.

Es ist bekannt, Druckformen für den Flexodruck, die sich zum Bedrucken von Verpackungsmaterialien, z. B. Pappe und Kunststoffolien, mit einer Druckerpresse eignen, nach einem umständlichen Verfahren unter Einsatz kunstgewerblicher Arbeit, eines fotografischen Negativs, durch Fotogravüre, Bildung einer phenoli-

schen Matrix und durch Heißpressen einer Gummiplatte herzustellen. Es ist auch bekannt, Druckformen mit elastischen Oberflächen unmittelbar aus lichtempfindlichen Gemischen herzustellen, wie beispielsweise in den US-Patentschriften 30 24 180 und 29 48 611 sowie der kanadischen Patentschrift 6 14 181 beschrieben. Bei diesen Verfahren werden Druckformen mit Buchstaben und Zeichen von gleichmäßiger Druckhöhe wie folgt erzeugt: Eine Schicht, die aus einer additionspolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Verbindung oder einem Gemisch solcher Verbindungen sowie einem in einem Lösungsmittel löslichen, homo- oder copolymeren elastomeren Binder besteht und in der ein mit aktinischem Licht aktivierbarer Additionspolymerisationsinitiator dispergiert ist und die auf einem geeigneten Schichtträger, z. B. einer Metallplatte oder -folie, haftet, wird durch eine bildtragende, transparente Kopiervorlage (Negativ oder Positiv) mit aktinischem Licht belichtet, bis infolge Additionspolymerisation die belichteten Bereiche der Schicht unlöslich werden. Nach Entfernung der Schicht an den unbelichteten Bereichen, z. B. durch Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel, in dem das polymerisierte Gemisch in den belichteten Bereichen unlöslich ist, bleibt ein zum Drucken mit der Druckerpresse geeignetes Druckrelief des Strich- oder Rasterbildes der transparenten Kopiervorlage zurück. Häufig sind jedoch die auf diesem Wege hergestellten Druckreliefs nicht so elastisch wie die mit Hilfe gepreßter Gummiplatten erzeugten Druckreliefs. Nachteilig ist ferner, daß die bekannten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien auf Grund der erforderlichen hohen Monomerkonzentration zu »kaltem Fluß« neigen, einer Erscheinung, bei der ein beanspruchtes Material eine langsame Verformung bei Temperaturen erleidet, die im wesentlichen innerhalb des normalen Bearbeitungsbereiches des Materials liegt und auch als Kriechverformung bezeichnet wird. Dadurch können die erwünschten wertvollen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk nicht erreicht werden, ohne daß gleichzeitig eine Verschlechterung der Löslichkeit in Lösungsmitteln in Kauf genommen werden muß. Ferner müssen die lichtempfindlichen Gemische häufig aus Lösungen auf den Schichtträger aufgebracht werden, so daß die wirksame Verwendung der Aufzeichnungsmaterialien beschränkt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes fotopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung hochwertiger elastischer Druckreliefs oder elastischer Druckformen für den Flexodruck anzugeben, dessen Elastizität den vorzüglichen elastischen Eigenschaften entsprechender, auf der Basis gepreßter Platten aus vulkanisiertem Kautschuk hergestellter Druckformen zumindest gleichkommt, wobei aber diese Verbesserung ohne Beeinträchtigung der Löslichkeit der fotopolymerisierbaren Schicht möglich wird. Außerdem soll die bei den bekannten fotopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien häufig auftretende Neigung zur Kriechverformung ausgeschaltet werden.

Die Erfindung geht aus von einem fotopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterial mit einer gegebenenfalls auf einen Schichtträger aufgetragenen fotopolymerisierbaren Schicht, enthaltend

1. wenigstens 30 Gewichtsprozent wenigstens eines in einem Lösungsmittel löslichen, elastomeren Copolymerisats als Bindemittel,

2. wenigstens 1 Gewichtsprozent einer additionspolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer endständigen Äthylenischen Gruppe und
3. einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Fotopolymerisationsinitiator.

Kennzeichnend ist, daß das Bindemittel ein thermoplastisches Blockcopolymerisat ist, das wenigstens zwei thermoplastische, nichtelastomere Polymerblöcke mit einer Einfriertemperatur über 25°C und zwischen den nichtelastomeren Polymerblöcken einen elastomeren Polymerblock mit einer Einfriertemperatur unter 10°C enthält.

Durch die lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der Erfindung werden erhebliche technische Vorteile erreicht. Diese Materialien besitzen bestimmte mechanische Eigenschaften, die denen üblicher verstärkter Kautschukvulkanisate entsprechen, z. B. hohe Zugfestigkeit und schnelle Erholung aus starker Dehnung. Außerdem weisen sie gewisse günstige Eigenschaften üblicher Thermoplaste auf, z. B. reversiblen Übergang in eine Schmelze bei nur mäßiger Temperaturerhöhung. Diese neuartigen Eigenschaften ermöglichen die leichte Herstellung und Verarbeitung der lichtempfindlichen Gemische zu guten Druckreliefs, ohne daß die Löslichkeit in den Verarbeitungslösungsmitteln beeinträchtigt wird. Bei bildmäßiger Belichtung der Aufzeichnungsmaterialien der Erfindung mit aktinischer Strahlung werden die belichteten Bereiche unlöslich, so daß nach anschließender Entfernung der unbelichteten Bereiche der Schicht mit einem Lösungsmittel zähe, geformte, elastomere Druckreliefs erhalten werden, die die gleichen Elastizitätseigenschaften haben wie die entsprechenden, aus vulkanisiertem Kautschuk erhaltenen Produkte.

Zur Erfindung gehören auch lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung von Druckformen, die für den Flexodruck mit der Druckerpresse geeignet sind. Diese weisen eine gleichmäßige Druckhöhe auf, bestehen aus verhältnismäßig billigen Materialien und benötigen zu ihrer Herstellung einen wesentlich geringeren Arbeitsaufwand gegenüber den bekannten Verfahren. Sowohl das Relief als auch die erhaltenen gedruckten Bilder zeigen eine getreue Wiedergabe der transparenten Kopiervorlage sowohl in kleinen Details als auch in den Gesamtabmessungen auch dann, wenn das Aufzeichnungsmaterial auf einem zylindrischen Schichtträger liegt und bildmäßig belichtet wird. Die Druckreliefs haben den Vorteil, daß sie ähnliche mechanische Eigenschaften wie übliche verstärkte Kautschukvulkanisate aufweisen und bei normalem Gebrauch nicht bleibend deformiert werden. Die Druckreliefs haben eine hohe Schlagzähigkeit und sind nicht spröde, sondern zäh und abriebfest und haben bei Verwendung üblicher Druckfarben auf Basis von Alkohol und Wasser eine ungewöhnlich hohe Druckleistung. Ihre Härte läßt sich durch Veränderung der Konzentrationen der Komponenten leicht verändern.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Blockmischpolymerisate wenigstens eine Einheit der allgemeinen Formel A-B-A, in der A jeweils ein unabhängig gewählter, nichtelastomere Polymerblock mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 100 000 und einer Einfriertemperatur über 25°C und B ein elastomere Polymerblock mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen etwa 25 000 und 1 000 000 und einer Einfriertemperatur unter etwa 10°C ist. Die

nichtelastomeren Blöcke A, die zwischen sich einen elastomeren Block B enthalten, bilden mit diesem zusammen die Einheit A-B-A, die die Mischpolymerisate für die Verwendung in Kombination mit den fotopolymerisierbaren Komponenten in den Schichten der Erfindung einmalig geeignet macht. Diese Einheit kann die gesamte allgemeine Formel des Mischpolymerisats darstellen, seitenständig an eine andere Polymerkette gebunden oder eine wiederkehrende Einheit sein. Es ist natürlich möglich, die genaue Natur der Einheit im Rahmen der Erfindung zu variieren, z. B. durch Verwendung von zwei verschiedenen nichtelastomeren endständigen Blöcken A oder durch Schaffung von Substitutionen in den Blöcken A und B mit Block- oder Pfropfpolymerisaten.

Die Herstellung der in den fotopolymerisierbaren Schichten der Erfindung vorliegenden Blockmischpolymerisate und der entsprechenden Einheiten A-B-A ist in der US-Patentschrift 32 65 725 und der Arbeit von L. I. Fetters und M. Morton, »Synthesis and Properties of Blockpolymers I. Poly- α -methylstyrene-polyisoprene-poly- α -methylstyrene«, »Makromolecules«, Bd. 1, Nr. 5, S. 453 bis 458, beschrieben.

Die elastomeren Mittelblöcke B sind vorzugsweise Polymere von aliphatischen, konjugierten Diolefinen, während es sich bei den nichtelastomeren Blöcken A um solche handelt, die durch Polymerisation von alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere monocyclischen vinylaromatischen Kohlenstoffen, gebildet werden.

Besonders bevorzugt als Mischpolymerisate für die Zwecke der Erfindung werden nach einer Ausführungsform Blockmischpolymerisate aus endständigen Polystyrolgruppen, die durch einen Mittelabschnitt aus Polyisopren oder Polybutadien verbunden sind, z. B. Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol oder Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol, wobei der Polydienblock 70 bis 90 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats ausmacht.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die fotopolymerisierbare Schicht als typische Blockmischpolymerisate solche aus Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol, die nach den Verfahren der US-Patentschriften 34 31 323 und 33 33 024 hydriert worden sind. Die hydrierten Blockmischpolymerisate haben den zusätzlichen Vorteil verbesserter thermischer Stabilität und Oxydationsbeständigkeit. Jedoch ist eine gewisse restliche Ungesättigtheit in den hydrierten Blockmischpolymerisaten erwünscht, da dann nur sehr geringe Monomerkonzentrationen in den lichtempfindlichen Massen benötigt werden, um die Löslichkeit in Lösungsmitteln nach der Belichtung mit aktinischer Strahlung zu verringern. Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner typische Blockmischpolymerisate, in denen die endständigen Blöcke aus Polyalkylstyrolen bestehen, z. B. Poly- α -methylstyrol-Polyisopren-Poly- α -methylstyrol, und Blockmischpolymerisate, die aus einer Vielzahl von Polymerblöcken bestehen, z. B. Polyisopren-Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Polyisopren (vgl. auch US-Patentschrift 32 65 725, l. c., und L. I. Fetters und M. Morton, l. c.).

Die Einfriertemperatur oder Übergangstemperatur zweiter Ordnung der elastomeren Blockmischpolymerisate (vgl. Römpf, »Chemie-Lexikon«, 6. Auflage, 1967, S. 678, sowie »Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie«, 3. Auflage, Bd. 11, S. 100) wurde nach der Methode der Differential-Thermanalyse (DTA) be-

stimmt. Dieses Verfahren ist in der Arbeit von I. S. Double, »Differential thermal analysis of polymers« (Trans. I. Plastics Inst., April 1966, S. 73 bis 82), ausführlich beschrieben, wobei auf S. 79 auf Ergebnisse bei der Bestimmung der hier »glastransition temperatur« genannten Einfriertemperatur eingegangen wurde. Über Messungen nach der DTA-Methode an Blockmischpolymerisaten im Sinne der Erfindung berichten I. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford und S. L. Aggarwal unter »Morphology and Mechanical Behavior of Block Polymers« (J. Polymer Sci., 26, S. 117 bis 120, 1969), wobei insbesondere auf S. 119 und 120 über das Blockmischpolymerisat Styrol-Isopren-Styrol berichtet wurde (vgl. auch L. I. Fetters und M. Morton, l.c., insbesondere S. 455).

Als Beispiele geeigneter additionspolymerisierbarer äthylenisch ungesättigter Verbindungen, die verträgliche Gemische mit den obengenannten thermoplastischen elastomeren Blockmischpolymerisaten bilden, seien genannt:

tert.-Butylacrylat,
N,N-Diäthylaminoäthylacrylat,
1,4-Butandioldiacrylat,
Hexamethylenglykoldiacrylat,
Decamethylenglykoldiacrylat,
2,2-Dimethylolpropandiacrylat,
Tripropylenglykoldiacrylat,
Trimethylolpropantriacylat,
2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propandiacrylat,
2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propandimethacrylat,
Polyoxyäthyl-2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-
propandimethacrylat,
Polyoxypropyltrimethylolpropantriacylat (462),
1,4-Butandioldimethacrylat,
Hexamethylenglykoldimethacrylat,
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldimethacrylat,
1-Phenyläthylen-1,2-dimethacrylat,
Trimethylolpropantrimethacrylat,
Diallylfumarat,
Styrol,
1,4-Disopropenylbenzol,
1,3,5-Trisopropenylbenzol.

Die lichtempfindlichen Gemische liegen nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung als dünne Schichten von etwa 13 µ bis 64 mm vor, da sie in dieser Form die aktinische Strahlung im wesentlichen nicht streuen. Um ein praktisch transparentes Gemisch, d. h. ein nicht lichtstreuendes, zu erhalten, sollte das thermoplastisch-elastomere Blockmischpolymerisat mit der äthylenischen Komponente verträglich und vorzugsweise darin löslich sein, wenn es im obengenannten Bereich unter Gewichtsverhältnissen von 99 : 1 bis etwa 1 : 1 verwendet wird, bezogen auf das Verhältnis des Gewichts des verwendeten Blockmischpolymerisats zum Gewicht der verwendeten additionspolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Verbindung. Unter Verträglichkeit ist die Fähigkeit von zwei oder mehreren Bestandteilen zu verstehen, ineinander dispergiert zu bleiben, ohne eine wesentliche Streuung aktinischer Strahlung zu verursachen. Die Verträglichkeit ist häufig durch die Mengenverhältnisse der Bestandteile begrenzt, wobei sich Unverträglichkeit durch eine Trübung im lichtempfindlichen Gemisch bemerkbar macht. Eine leichte Trübung von Schichten, die aus solchen Gemischen aufgetragen oder stranggepreßt werden, vor oder während der Belichtung kann bei der Herstellung von Druckreliefs daraus in Kauf

genommen werden. Werden jedoch feine Details gewünscht, so wird eine Trübung vorzugsweise vermieden. Die verwendete Menge des Monomeren oder beliebiger anderer Bestandteile wird daher auf verträgliche Konzentrationen begrenzt, die unterhalb der Konzentration liegen, bei der eine unerwünschte Lichtstreuung oder Trübung erzeugt wird. Die vorstehend genannten verträglichen äthylenisch ungesättigten Verbindungen bilden durch fotoinitierte Additionspolymerisation in Gegenwart eines Additionspolymerisationsinitiators leicht hochmolekulare Additionspolymerisate. Natürlich absorbiert der Initiator genügend Strahlungsenergie, um die Polymerisation oder Vernetzung auszulösen.

Praktisch jeder Additionspolymerisationsinitiator, der die Polymerisation unter Einfluß aktinischer Strahlung auszulösen vermag, kann in den lichtempfindlichen Gemischen der Erfindung verwendet werden. Da Transparente von üblichen Quellen aktinischer Strahlung herrührende Wärme übertragen und da die lichtempfindlichen Massen gewöhnlich unter Bedingungen hergestellt werden, die erhöhte Temperaturen zur Folge haben, werden Initiatoren bevorzugt, die unterhalb von 85°C, vorzugsweise unterhalb von 185°C, thermisch inaktiv sind. Sie sollten im Gemisch in dem Maße dispergierbar sein, das zur Auslösung der gewünschten Polymerisation oder Vernetzung unter dem Einfluß der in verhältnismäßig kurzen Belichtungszeiten aufgenommenen Strahlungsmenge notwendig ist. Diese Initiatoren werden in Mengen von 0,01 bis 10,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des lichtempfindlichen Gemisches, verwendet.

Geeignet als Fotopolymerisationsinitiatoren sind beispielsweise vicinale Diketone, z. B. Diacetyl, Benzil und α-Pyridyl, Acyloine, z. B. Benzoin, Pivaloin und α-Pyridoin, Acyloinäther, z. B. Benzoinmethylether und Benzoinäthylether, α-kohlenwasserstoffsubstituierte aromatische Acyloine, z. B. α-Methylbenzoin und α-tert.-Butylbenzoin, Acyloinester, z. B. Benzoinacetat und α-Allylbenzoin, substituierte und unsubstituierte Chinone mit zwei intracyclischen Carbonylgruppen, die an intracyclische Kohlenwasserstoffatome in einem konjugierten carbocyclischen Sechsering gebunden sind, wobei wenigstens ein aromatischer carbocyclischer Ring mit dem die Carbonylgruppen enthaltenden Ring verschmolzen ist, z. B. Äthylanthrachinon, Benzanthrachinon, Benzophenon und 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon. Die Initiatoren können allein oder in Verbindung mit anderen Coinitiatoren verwendet werden, z. B. Äthylanthrachinon mit 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon und Benzoinmethylether mit Triphenylphosphin. Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner die Initiatoren und Initiatorsysteme, die in den US-Patentschriften 34 79 185, 35 49 367 und 35 58 322 und in der belgischen Patentschrift 7 59 041 beschrieben sind.

Die lichtempfindlichen Gemische können außerdem eine geringe Menge eines Inhibitors der thermischen Additionspolymerisation, z. B. 0,001 bis 2,0%, bezogen auf das Gewicht der lichtempfindlichen Masse, enthalten. Geeignete Inhibitoren, die zusätzlich zu dem bevorzugten 2,6-Di-tert-butyl-methylphenol und p-Methoxyphenol verwendet werden können, sind beispielsweise Hydrochinon und alkyl- und arylsubstituierte Hydrochinone, tert.-Butylbrenzcatechin, Pyrogallol, Naphthylamine, β-Naphthol, 2,6-Di-tert-butylcresol, Phenthiazin, Pyridin, Nitrobenzol und Dinitrobenzol.

Geeignet als Inhibitoren sind ferner p-Toluchinon, Chloranil und Thiazinfarbstoffe, z. B. Thionine Blue G (C. I. 52 025), Methylene Blue B (C. I. 52 015) und Toluidine Blue (C. I. 52 040). Diese Massen können ohne Entfernung des Inhibitors fotopolymerisiert oder

5 fotovernetzt werden.
Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung können durch Gießen aus Lösungen oder durch Strangpressen, Kalandrieren oder Pressen der lichtempfindlichen Gemische bei erhöhter Temperatur mit Hilfe eines geeigneten Gießrades zu einer Schicht auf einem Band oder einer Platte zu selbsttragenden flächigen Materialien verarbeitet werden. Die Schicht oder das flächige Material kann auf die Oberfläche eines geeigneten bleibenden Trägers laminiert oder, falls erforderlich, mit Hilfe eines geeigneten Klebstoffes befestigt werden; auch kann die Lösung unmittelbar auf einen Schichtträger aufgetragen werden. Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können unter der lichtempfindlichen Schicht ein Lichtschutzmittel aufweisen. Beispielsweise kann der Schichtträger selbst ein Lichtschutzmittel enthalten oder eine Lichtschutzschicht auf seiner Oberfläche tragen. Die lichtempfindlichen Materialien können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 27 60 863, 27 91 504 und 30 24 180 beschrieben sind. Die lichtempfindliche Schicht selbst kann als Lichtabsorptionsschicht dienen, beispielsweise wenn Farbstoffe oder Pigmente in das lichtempfindliche Gemisch einbezogen werden oder wenn die Schicht genügend dick ist.

Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Metalle, z. B. Stahl- und Aluminiumplatten und -folien sowie Folien oder Platten aus den verschiedensten filmbildenden synthetischen Harzen oder Hochpolymeren. In den als Schichtträger verwendeten synthetischen Harzen oder Polymerisaten können Füllstoffe oder Verstärkerfüllstoffe enthalten sein, z. B. die verschiedenen Fasern (synthetisch, modifiziert oder natürlich). Diese faserverstärkten Schichtträger können in laminierter Form verwendet werden. Verschiedene Haftschichten, die in der US-Patentschrift 27 50 683 beschrieben sind, können verwendet werden, um große Haftfestigkeit zwischen dem Schichtträger und der lichtempfindlichen Schicht zu erzielen. Im Fall transparenter Schichtträger kann eine Vorbelichtung mit aktinischer Strahlung durch den Schichtträger hindurch nützlich sein. Wirksam sind auch die in der US-Patentschrift 30 36 913 beschriebenen Klebstoffe.

Druckreliefs können gemäß der Erfindung wie folgt hergestellt werden: Ausgewählte Teile einer lichtempfindlichen Schicht der vorstehend beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien werden mit aktinischer Strahlung beispielsweise durch eine transparente Kopiervorlage oder eine Schablone belichtet, die für aktinische Strahlung im wesentlichen durchlässige Flächen von im wesentlichen gleichmäßiger optischer Dichte und für aktinische Strahlung undurchlässige Flächen von im wesentlichen gleichmäßiger optischer Dichte aufweist, bis eine wesentliche Additionspolymerisation oder Fotovernetzung stattfindet. Die belichteten Bereiche der Schicht werden dabei in den unlöslichen Zustand überführt, ohne daß eine wesentliche Polymerisation oder Vernetzung in den unbelichteten Bereichen der Schicht stattfindet. Anschließend werden die unbelichteten Bereiche der Schicht mit einem Lösungsmittel für das thermoplastisch-elastomere Blockmischpolymerisat entfernt. Während der Additionspolymerisation oder

Vernetzung werden die betreffenden Bereiche der Schicht unlöslich, und das aus dem thermoplastisch-elastomeren Blockmischpolymerisat und der Äthylenisch ungesättigten Verbindung bestehende Gemisch wird in den unlöslichen Zustand überführt.

Die Dicke der lichtempfindlichen Schicht ist direkt abhängig von der gewünschten Dicke im Reliefbild, und diese hängt von der zu reproduzierenden Vorlage und von dem Endgebrauch des Reliefs ab. Beispielsweise eignen sich dicke weiche Reliefs für den Flexdruck und dünne harte Reliefs für den Flachdruck.

Die lichtempfindlichen Schichten können gegebenenfalls auch verträgliche Weichmacher sowie andere ungesättigte Verbindungen und Polymerisate enthalten. Diese Mittel, vorzugsweise sehr gute Lösungsmittel für das thermoplastisch-elastomere Mischpolymerisat, können verwendet werden, um die Geschwindigkeit oder das Ausmaß der Unlöslichmachung innerhalb der gesamten lichtempfindlichen Schicht zu verbessern und die Entfernung der unbelichteten Flächen und die Herstellung der Schichten zu erleichtern. Geeignet zu diesem Zweck sind Kohlenwasserstofföle, z. B. naphthenische und paraffinische Öle. Polymerisate und Harze, z. B. Polystyrol, α -Methylstyrol-Vinyltoluol-Copolymerisate, Ester von Pentaerythrit und hydriertem Kolophonium, Polyterpenharze, Esterharze, Polyäthylen, Poly- α -methylstyrol und Polyacrylate sowie Stearinsäure.

Die lichtempfindlichen Schichten können auch unmischbare polymere oder nichtpolymere, organische oder anorganische Füllstoffe, die aktinische Strahlung nicht streuen und vorzugsweise im wesentlichen transparent sind, enthalten, z. B. Polystyrol, organophile Siliciumdioxide, Bentonite, Siliciumdioxid, Glaspulver, Zinkstearat und Zinkoxid mit einer Teilchengröße von weniger als $2,5\mu$. Die Mengen variieren mit den gewünschten Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht. Die lichtempfindlichen Gemische können ferner Farbstoffe (z. B. Indigo) zur Identifizierung oder für ästhetische Zwecke enthalten, vorausgesetzt, daß sie aktinische Strahlung nicht stark absorbieren und die Additionspolymerisationsreaktion nicht stören.

Die Beständigkeit der lichtempfindlichen Materialien gemäß der Erfindung und der daraus hergestellten Druckreliefs gegen den Angriff von Sauerstoff und Ozon kann verbessert werden, indem der lichtempfindlichen Masse verträgliche bekannte Antioxydantien und/oder Ozonschutzmittel in geeigneter Menge zugesetzt werden. Als Antioxydantien eignen sich für die Zwecke der Erfindung beispielsweise alkylierte Phenole, z. B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, alkylierte Bisphenole, z. B. 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 2-(4-Hydroxy-3,5-tert.-butylamino)-4,6-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazon, polymerisiertes Trimethyldihydrochinon, Zinkdibutyldithiocarbamat und Dilauryldithiodipropionat. Als Ozonschutzmittel eignen sich für die Zwecke der Erfindung beispielsweise mikrokristallines Wachs und Paraffinwachs, Dibutyldithioharnstoff, 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thioharnstoff, Norbornen, z. B. Di-5-norbornen-2-methyladipat, Di-5-norbornen-2-methylmaleat, Di-5-norbornen-2-methylterephthalat, N-Phenyl-2-naphthylamin, ungesättigte Pflanzenöle, z. B. Rapsöl, Leinöl und Saffloröl, Polymerisate und Harze, z. B. Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat, chloriertes Polyäthylen, chlorulfoniertes Polyäthylen, chloriertes Äthylen-Methacrylsäure-Copolymerisat, Polyurethane, Polypentadiene,

Polybutadiene, von Furfurol abgeleitete Harze, Äthylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Diäthylenglykolester von Harzen und Copolymerisate von α -Methylstyrol mit Vinyltoluol. Die Ozonbeständigkeit des hergestellten Druckreliefs kann auch durch Tempern bei erhöhten Temperaturen vor dem Gebrauch verbessert werden.

Die lichtempfindlichen Gemische sind im allgemeinen Feststoffe. Häufig sind sie auch in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung an der Oberfläche etwas klebrig. Diese Eigenschaft hat den Vorteil, daß die Gemische von selbst an einem verwendeten Schichtträger haften und im allgemeinen sowohl während der Belichtung und Entwicklung als auch während des anschließenden Gebrauchs des unlöslich gemachten Materials als Druckform keinen Klebstoff erfordern, um sie auf dem Schichtträger zu halten.

Eine durchsichtige Deckfolie, z. B. eine dünne Folie aus Polystyrol, Polyäthylen, Polypropylen oder anderen abstreifbaren Materialien kann verwendet werden, um Verunreinigung oder Beschädigung der lichtempfindlichen Schicht während der Lagerung oder Handhabung zu verhindern. Ferner können eine dünne, harte, flexible, in Lösungsmitteln lösliche Schicht, z. B. eine Polyamidschicht, oder Trennmittel des bekannten Typs, z. B. gewisse im Handel erhältliche Silikone, an der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht verwendet werden, wenn gewünscht wird, ein bildtragendes Negativ oder Transparent, das darauf gelegt wird, für den Wiedergebrauch zu schützen oder den Kontakt oder die Ausrichtung auf die lichtempfindliche Fläche zu verbessern. Gegebenenfalls kann das lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterial auch an der Rückseite des Schichtträgers eine Haftschrift enthalten, die mit einer abstreifbaren Schutzschicht versehen ist. Nach Entfernung dieser Schutzschicht kann das Material auf einen permanenten Schichtträger, z. B. einen Druckblock oder eine Metallplatte, aufgebracht oder in anderer Weise damit verklebt werden.

Die lichtempfindlichen Gemische der Erfindung können nach vielen Verfahren durch Mischen der drei wesentlichen Bestandteile hergestellt werden. Beispielsweise lassen sich fließfähige oder strangpreßbare Gemische durch Vermischen dieser Bestandteile und anderer gewünschter Zusatzstoffe in beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls mit Hilfe eines Lösungsmittels, herstellen. Geeignet als Lösungsmittel zu diesem Zweck sind beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen und Chlortoluol, Ketone, z. B. Methyläthylketon, Diäthylketon und Methylisobutylketon, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol und Xylol, und Tetrahydrofuran. Die vorstehend genannten Lösungsmittel können als Verdünnungsmittel Aceton, niedermolekulare Alkohole, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Petroläther und Lösungsbenzin, und Ester, z. B. Methyl-, Äthyl- und Butylacetat, in geringen Mengen enthalten. Das Lösungsmittel kann später durch Erhitzen des Gemisches oder der entsprechenden stranggepreßten Schicht entfernt werden.

Die lichtempfindlichen Gemische können nach üblichen Knet-, Misch- und Lösungsverfahren hergestellt werden. Die homogenen Gemische, die im wesentlichen nicht lichtstreuend sind, lassen sich in jeder gewünschten Weise zu flächigen Materialien ausformen. Beispielsweise können Schichten der gewünschten Dicke durch Gießen aus Lösungen, durch Heißpressen, Kalandrieren oder Strangpressen, hergestellt werden.

Aktinische Strahlung beliebiger Herkunft und Art kann bei Anwendung der Aufzeichnungsmaterialien benutzt werden. Geeignete Strahlungsquellen dieser Art sind beispielsweise Kohlebogenlampen, Quecksilberdampflampen, Glühlampen mit speziellen Leuchtstoffen, die Ultraviolettlicht emittieren, Argonglühlampen und Fotolampen. Am geeignetsten hiervon sind die Quecksilberdampflampen, insbesondere Ultraviolettlichtlampen, und die UV-Leuchtstofflampen.

Bei Verwendung stark reflektierender Schichtträger treffen flach auffallende oder schräge Strahlen, die durch die klaren Flächen im Diapositiv fallen, in einem anderen Winkel als 90° auf die Oberfläche des Schichtträgers auf, und nach der Reflexion verursachen sie eine Polymerisation in den bildfreien Bereichen. Dieser Nachteil kann, wenn die lichtempfindliche Schicht auf einen die Strahlung reflektierenden Schichtträger aufgebracht wird, durch eine Zwischenschicht ausgeschaltet werden, die aktinische Strahlen in einem solchen Maß absorbieren, daß weniger als 35% der einfallenden Strahlung reflektiert wird. Die Schicht, die die reflektierte Strahlung absorbiert, oder die Schicht, die die Strahlung nicht streut, oder die Lichtschuttschicht kann hergestellt werden, indem ein feinteiliger Farbstoff oder ein feinteiliges Pigment, die aktinische Strahlung im wesentlichen absorbieren, in einer Lösung oder wäßrigen Dispersion eines Harzes oder Polymerisats dispergiert wird, das sowohl am Schichtträger als auch an den durch Licht unlöslich gemachten Bildbereichen haftet. Die Dispersion wird auf den Schichtträger aufgebracht, wobei eine Haftschrift gebildet wird, die man trocknet. Geeignet als Lichtschuttpigmente sind beispielsweise Ruß, Mangandioxid und Farbstoffe, z. B. Acid Blue Black (C. I. 20 470) und Acid Magenta 0 (C. I. 42 685). Eine gefärbte Metallplatte ist ebenfalls geeignet.

Die Lichtschuttschicht zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem gegebenenfalls verwendeten verstärkenden Schichtträger muß genügend am verstärkenden Schichtträger und an der lichtempfindlichen Schicht haften und darf nicht mit dem die Strahlung absorbierenden Material reagieren. Geeignete polymere Träger oder Harzträger für die die Strahlung absorbierenden Farbstoffe oder Pigmente sind beispielsweise Polyvinylverbindungen, z. B. Homopolymerisate und Copolymerisate von Vinylchlorid, z. B. Copolymerisate von Vinylchlorid mit Vinylacetat, Diäthylfumarat und Äthylacrylat. Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure sind ebenfalls geeignet.

Das flüssige Lösungsmittel, das zum Waschen oder »Entwickeln« der Platten verwendet wird, die aus den lichtempfindlichen Massen gemäß der Erfindung hergestellt werden, muß eine gute lösende Wirkung auf das in Lösungsmitteln lösliche Gemisch aus dem thermoplastisch-elastomeren Blockmischpolymerisat und der äthylenisch ungesättigten Masse und nur eine geringe Wirkung auf das unlöslich gemachte Bild oder auf das Schichtträgermaterial, die Lichtschuttschicht oder Haftschrift in der Zeit haben, die zur Entfernung der nicht polymerisierten oder nicht vernetzten Teile erforderlich ist. Besonders gut geeignet als Lösungsmittel sind Methyläthylketon, Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthan, Trichloräthylen, Methylchloroform, Tetrachloräthylen sowie die in den Beispielen genannten Verbindungen und Gemische. Die besten Ergebnisse werden zuweilen erhalten, wenn das Lösungsmittel warm ist und beispielsweise eine Temperatur von 30 bis 50°C hat oder in Mischung mit

einem Nichtlöser, z. B. Trichloräthylen mit Äthanol, verwendet wird. Durch den Zusatz dieser Nichtlöser wird die Quellung des unlöslich gemachten Bildes verringert.

Zur Entwicklung, durch die das Druckrelief gebildet wird, kann das Lösungsmittel in beliebiger passender Weise aufgebracht werden, z. B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen oder Walzenauftrag. Durch Bürsten wird die Entfernung des nicht polymerisierten oder nicht vernetzten Teils der Masse erleichtert.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Druckformen können für alle Arten von Druckverfahren verwendet werden, eignen sich jedoch besonders gut für Druckverfahren, bei denen ein deutlicher Höhenunterschied zwischen den druckenden und nichtdruckenden Bereichen erforderlich ist, insbesondere für den Flexodruck, wo eine elastische, nachgiebige, druckende Fläche erforderlich ist, z. B. zum Bedrucken von deformierbaren Flächen. Die Druckformen eignen sich ferner für den Mehrfarbendruck.

Die lichtempfindlichen Massen gemäß der Erfindung eignen sich ferner für die Herstellung von Fotoresists zum Ätzen und für die Gravur, Flachdruckformen und Siebdruckschablonen und Schablonen. Die lichtempfindlichen Massen können auf Druckzylinder, z. B. Kunststoff- oder Metallzylinder, aufgetragen oder als lichtempfindliche elastomere Schichten darauf aufgebracht werden.

Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

Ein lichtempfindliches, thermoplastisches, elastomeres flächiges Material wurde wie folgt hergestellt: Eine Lösung von 0,0467 g 2-Äthylanthrachinon und 0,0924 g p-Methoxyphenol in einer geringen Menge Tetrahydrofuran wurde zu 4,33 g Trimethylolpropantriacyrylat gegeben. Dieses Gemisch wurde einer Lösung von 30,16 g eines Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockmischpolymerisats (Molekulargewicht etwa 76 000) und 0,06 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol in 140 ml Cyclohexan zugesetzt. Das Gemisch wurde dann auf 60°C erhitzt und 2 Stunden kräftig gerührt. Das Blockmischpolymerisat war auf der Basis der Angaben der US-Patentschrift 32 65 765, insbesondere Spalte 3, Zeile 13 bis 49 und 55 bis 75, sowie Spalte 5, Zeile 46, bis Spalte 6, Zeile 29, hergestellt worden. Dabei machte der Polybutadienblock mit einer Einfrieretemperatur von etwa -85°C etwa 69 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats aus, für das eine Lösungsviskosität von 4000 cP ermittelt wurde. Diese wurde bei 23°C gemessen in einer 25 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats in Toluol enthaltenden Lösung unter Anwendung eines Brookfield-Viskosimeters, Modell LVF, unter Verwendung der Spindel Nummer 3 bei 6 UpM und einem Skalenfaktor von 200. Folgende weitere physikalische Daten wurden mit Folien erhalten, die durch Gießen aus einer 25%igen Lösung des Blockmischpolymerisats in Toluol hergestellt worden waren: Spezifisches Gewicht: 0,95; Dehnung: 800%; Härte (Shore A): 71; Modul bei 300% Dehnung: 28 kg/cm² (alle Messungen bei 23°C). Die Polystyrolblöcke haben Einfrieretemperaturen von etwa 100°C.

Die erhaltene homogene Lösung des Blockmischpolymerisats wurde in einem Wärmeschrank bei 70°C einige Stunden entgast, bis ein poröser Schaumgummi zurückblieb. Dieser Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 60°C über Nacht weiter entgast und dann

zwischen zwei 51 µ dicken, unbeschichteten, biaxial orientierten, heißfixierten Polyäthylenterephthalatfolien in einer Plattenpresse bei 110°C unter Verwendung von 0,84 mm dicken Distanzstücken einige Minuten bei einem Druck von 1,12 kg/cm² zu einer 0,76 mm dicken, klaren Schicht gepreßt. Nach dem Abstreifen des Polyesterdeckblatts wurde die Hälfte der Schicht 40 Minuten mit aktinischer Strahlung aus einer Reihe von vier parallelen 15-W-Ultraviolettampen (Lampenabstand: 38 mm von Mitte zu Mitte) aus einem Abstand von 7,6 cm belichtet. Wurde die Schicht anschließend über Nacht in Tetrahydrofuran getaucht, so quoll die belichtete Schichthälfte leicht, im Gegensatz zur unbelichteten Hälfte, die sich in wenigen Minuten in Tetrahydrofuran löste.

Beispiel 2

Eine 1,63 mm dicke, lichtempfindliche, elastomere Schicht wurde auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung geeigneter Distanzstücke in der Plattenpresse hergestellt. Nach Entfernung des Polyesterdeckblatts wurde die lichtempfindliche Schicht 2 Tage unter Stickstoff konditioniert und dann 20 Minuten auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise durch ein Diapositiv mit aktinischer Strahlung bildmäßig belichtet. Die belichtete Schicht wurde 2,25 Minuten in Tetrahydrofuran gewaschen, wobei ein tiefes Reliefbild erhalten wurde, das anschließend getrocknet, mit Stickstoffgas konditioniert und 2,5 Stunden auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit aktinischer Strahlung nachbelichtet wurde. Das Relief ähnelte einem gepreßten vulkanisierten Kautschukrelief.

Beispiel 3

Es wurde eine Lösung von 30,01 g des im Beispiel 1 genannten Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockmischpolymerisats mit 4,02 g 1,4-Butandiol-diäcrylat, 0,0448 g 2-Äthylanthrachinon, 0,06 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und 0,087 g p-Methoxyphenol in 40 ml Cyclohexan auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Das Lösungsmittel wurde dann durch Erhitzen der Lösung auf 70°C unter Vakuum entfernt. Nach Trocknung bei 60°C unter Vakuum über Nacht wurde das Gemisch zwischen zwei 51 µ dicken, biaxial orientierten, heißfixierten Polyäthylenterephthalatfolien 15 Minuten bei 110°C und 1,12 kg/cm² in einer Plattenpresse unter Verwendung geeigneter Distanzstücke zu einer 1,63 mm dicken Schicht gepreßt. Nach der Entfernung des Polyesterdeckblatts wurde die Probe 4 Stunden in Stickstoffgas konditioniert, auf die im Beispiel 2 beschriebene Weise 16 Minuten bildmäßig durch ein Diapositiv belichtet und anschließend 1 Minute in Tetrahydrofuran gewaschen. Die erhaltene elastomere Tiefreliefplatte wurde weitere 2 Tage in Stickstoffgas konditioniert und dann nach Beispiel 2 mit aktinischer Strahlung nachbelichtet. Wurde die Oberfläche dieses elastomeren Reliefs mit einer Druckfarbe auf Alkoholbasis eingefärbt und auf ein Papierblatt gedrückt, so erschien ein gedrucktes Bild, das eine getreue Wiedergabe des ursprünglichen Diapositivs als Negativ darstellte.

Beispiel 4

Nach Beispiel 3 wurde eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere, feste Schicht aus 156,3 g eines im Handel zugänglichen Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisats (Molekulargewicht etwa 100 000), 23,4 g Trimethylolpropantrimethacrylat,

0,216 g 2-Äthylanthrachinon, 0,12 g p-Methoxyphenol und 0,313 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol hergestellt. Das Blockmischpolymerisat war auf der Basis der Angaben der US-Patentschrift 32 65 765, insbesondere Spalte 3, Zeile 13 bis 49 und 55 bis 75, sowie Spalte 5, Zeile 46, bis Spalte 6, Zeile 29, hergestellt worden. Dabei machte der Polyisoprenblock mit einer Einfriertemperatur von etwa -72°C etwa 85 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats aus, für das eine Lösungsviskosität von 1600, wie im Beispiel 1 gemessen, vorlag. Folgende weitere physikalische Daten kennzeichnen die Folien, die durch Gießen aus einer 25%igen Lösung des Blockmischpolymerisats in Toluol hergestellt worden waren: Spezifisches Gewicht: 0,93; Shore-A-Härte: 0,37 (bestimmt mit einem Shore-A-Durometer); Dehnung: 1300%; Modul bei 300% Dehnung: $7,0 \text{ kg/cm}^2$ (alle Messungen bei 23°C). Eine der Polyesterdeckfolien wurde abgestreift und die Probe 1 Tag in Stickstoffgas konditioniert. Sie wurde dann 25 Minuten bildmäßig durch ein auf die lichtempfindliche Schicht gelegtes Diapositiv unter Verwendung der im Beispiel 1 beschriebenen Lichtquelle belichtet. Die belichtete Seite wurde 4,5 Minuten mit Methylchloroform besprüht. Die Schicht mit dem Relief wurde dann durch die Polyesterträgerfolie 30 Minuten mit der gleichen Lichtquelle nachbelichtet, wobei ein hochelastisches Relief, das fest an der Polyesterträgerfolie haftete, ausgebildet wurde.

Beispiel 5

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Folie wurde wie folgt hergestellt: 3,5 g Benzoinmethyläther wurden in 35 g Hexamethylenglykoldiacrylat gelöst. Die Lösung wurde zu 659,9 g eines Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisats (im Beispiel 4 beschrieben) und 1,6 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol in einer 3,8-l-Flasche gegeben. Die Bestandteile wurden durch Schütteln von Hand gemischt. Fünf Proben des Gemisches wurden kontinuierlich einer $51 \cdot 2,54\text{-cm}$ -Einschneckenpresse zugeführt. Das Gemisch wurde etwa 5 Minuten bei 170°C und 42 UpM (etwa $3,0 \text{ kg/Std.}$) stranggepreßt und trat aus einer Breitschlitzdüse von $102 \cdot 0,76 \text{ mm}$ aus. Die Folie wurde auf einem wassergekühlten Gießrad gekühlt, wobei eine Folie von $102 \cdot 1,02 \text{ mm}$ ausgebildet wurde. Etwa 80 g dieser Folie wurden zwischen zwei unbeschichteten, biaxial orientierten und heißfixierten Polyäthylenterephthalatfolien von $20,3 \cdot 20,3 \text{ cm}$ und 51μ Dicke mit einer Presse bei 100°C und einem Druck von 9,070 kg unter Verwendung von zwei Distanzstücken von 2,8 mm heiß gepreßt. Anschließend wurde die obere Polyesterdeckfolie entfernt und die Platte unter Verwendung einer Gummiquetsche auf eine 19μ dicke Polyäthylfolie laminiert. Auf die Polyäthylenseite der Platte wurde ein Diapositiv gelegt, das Ganze wurde in einem Vakuumrahmen eingelegt und die Platte dann 5 Minuten unter Vakuum mit einem Lampensatz von vier parallel angeordneten 40-W-Ultraviolettglühlampen in einem üblichen Lampenhalter bei einem Abstand von 10,2 cm bildmäßig belichtet. Die Lampen hatten einen Abstand von 51 mm von Mitte zu Mitte. Um die Wärmewirkung herabzusetzen, wurden zwei Kühlventilatoren verwendet. Nach der Belichtung wurde die Polyäthylfolie entfernt und die elastomere Platte mit einer Pflöschbürste gewaschen, die mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methylchloroform und Äthanol im Verhältnis von 3 : 1 befeuchtet war, wobei ein Reliefbild

auf der Platte verblieb. Die Platte wurde dann in eine 2%ige Lösung von 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol in einem Lösungsmittelgemisch von Methylchloroform und Äthanol (3 : 1) getaucht. Die nasse Platte wurde 10 Minuten an der Luft unter Verwendung der oben beschriebenen Belichtungsquelle nachbelichtet. Sie hatte eine Shore-A-Härte von 45. Nunmehr wurde die Polyesterträgerfolie abgestreift und die Platte auf einen massiven Zylinder von 38,1 cm Umfang mit doppelseitigem Klebstoff aufgespannt. Der Zylinder wurde in eine Presse (91,4 cm Breite) eingesetzt, die mit einer Rolle mit 79 Strichen/cm versehen war. Als Druckfarbe wurde ein roter, für Mehrfachdruck geeigneter Farbstoff verwendet. Bedruckt wurde eine 32μ dicke, stranggepreßte Polyäthylfolie, die in Rollen von 33 cm Durchmesser geliefert wurde. Jede Rolle ergab etwa 3000 Drucke. Die Druckform für den Flexodruck wurde für eine Auflage von 195 000 verwendet und zeigte keine Anzeichen von Verschleiß. Druckfähigkeit und Wiedergabefähigkeit dieser Druckform waren wenigstens ebenso gut wie bei einer in üblicher Weise aus Naturkautschuk hergestellten Druckform.

Beispiel 6

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere, feste Platte wurde auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise aus 1,1 g Poly- α -methylstyrol-Polybutadien-Poly- α -methylstyrol-Blockmischpolymerisat, 0,23 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,16 g naphthenischem Öl, 0,015 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 0,0011 g Benzoinmethyläther hergestellt. Das Blockmischpolymerisat war nach den Angaben von Lewis I. Fetters und Maurice Morton in »Makromolekules«, Bd. 2, Nr. 5, S. 453 bis 458, 1969, insbesondere S. 454, Abschnitte »Experimental section« und »Polymer Preparations«, hergestellt worden. Dabei wurde in Analogie zur dort für ein Blockmischpolymerisat aus Poly- α -methylstyrol-Polyisopren-Poly- α -methylstyrol beschriebenen Arbeitsweise als elastomere polymerer Mittelblock B ein solcher aus Polybutadien angewandt (vgl. US-Patentschrift 32 65 765, Spalte 4, Zeilen 32 bis 36). Das Molekulargewicht des Blockmischpolymerisats lag etwa bei 115 000, das Polymerisat enthielt 25 Gewichtsprozent Poly- α -methylstyrol mit einer Einfriertemperatur von 175°C . Einer der Polyesterdeckfilme wurde entfernt und die lichtempfindliche Schicht auf eine 19μ dicke Polyäthylfolie laminiert. Die Probe wurde durch ein Diapositiv (das auf die Polyäthylendeckfolie gelegt wurde) in einem Vakuumrahmen 25 Minuten mit aktinischer Strahlung auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet. Die Polyäthylfolie wurde abgestreift und die belichtete, elastomere Schicht entwickelt, indem sie 4 Minuten in Methylchloroform gebürstet wurde und dann mit der gleichen Lichtquelle 30 Minuten nachbelichtet. Die erhaltene elastomere Platte wies ein Reliefbild von 0,69 mm Höhe auf und ähnelte einem gepreßten, vulkanisierten Kautschukrelief. Nach Verklebung an einen Holzblock konnte das Relief mit einem Stempelkissen als Gummistempel verwendet werden.

Beispiel 7

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte wurde auf die im Beispiel 6 beschriebene Weise hergestellt, bildmäßig belichtet und verarbeitet, wobei jedoch 1,1 g Poly- α -methylstyrol-Polyisopren-Poly- α -methylstyrol (Molekulargewicht etwa 82 000, 30% Poly- α -methylstyrol) an Stelle von Poly- α -methylstyrol-Polybutadien-Poly- α -methylstyrol verwendet wurden.

Die Herstellung erfolgte wie bei Fetters und Morton (l. c.) angegeben. Das gebildete elastomere Relief hatte eine Höhe von 0,76 mm und konnte als Gummistempel für den Aufdruck auf Papier oder andere Materialien verwendet werden.

Beispiel 8

14 thermoplastische elastomere Platten wurden aus dem Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 4 beschrieben und als »SIS« bezeichnet), 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als Antioxydant, nachstehend als »AO« bezeichnet, einem der beiden mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinhibitoren 2-Äthylanthrachinon, nachstehend als »PI-1« bezeichnet, oder Benzoinmethyläther, nachstehend als »PI-2« bezeichnet, und einer der in der folgenden Tabelle genannten äthylenisch ungesättigten Verbindungen in den angegebenen Mengen hergestellt.

Schicht	Äthylenisch ungesättigte Verbindung
1	36,7 g Hexamethylenglykoldimethacrylat
2	37,6 g 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-dimethacrylat
3	11,8 g Decamethylenglykoldiacrylat
4	36,7 g Diallylfumarat
5	36,7 g 1,3,5-Triisopropenylbenzen
6	3,5 g 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propan-dimethacrylat
7	5,6 g Polyoxyäthyl-2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propan-dimethacrylat
8	5,0 g tert.-Butylacrylat
9	5,0 g N,N-Diäthylaminoäthylacrylat
10	3,8 g 1,4-Butandiol-dimethacrylat
11	15,0 g 1-Phenyläthan-1,2-dimethacrylat
12	15,0 g Styrol
13	15,0 g 1,4-Diisopropenylbenzol
14	10,0 g 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propan-diacrylat

Die übrigen Komponenten in jeder Schicht und ihre Mengen sind in der folgenden Tabelle genannt.

Schicht		SIS	AO	HD	TT
1	0,70 g Benzophenon 0,01 g 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon	50,01	0,13	9,5	0
2	0,5 g Benzoinmethyläther 0,5 g Trimethylphosphin	93,17	0,23	5,0	0
3	0,5 g α-tert.-Butylbenzoin	94,26	0,24	5,0	0
4	0,92 g 2-tert.-Butylanthrachinon	299,25	0,75	0	55,02
5	1,20 g Benzoin	105,14	0,26	6,0	0
6	0,5 g Benzoinacetat	94,26	0,24	5,0	0
7	0,8 g Benzil	112,92	0,28	6,0	0

Die erste Schicht wurde auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise und die übrigen Schichten auf die im Beispiel 17 beschriebene Weise hergestellt. Ebenso wie im Beispiel 4 wurden die sieben Schichten bildmäßig mit aktinischer Strahlung belichtet und zu einem Reliefbild verarbeitet. Alle erhaltenen elastomeren Druckformen ergaben eine Bildqualität, die mit

Schicht	SIS	AO	PI-1	PI-2
1	199,5	0,5	0,6	0
2	199,5	0,5	0,6	0
3	223,4	0,6	0,59	0
4	199,5	0,5	0,6	0
5	199,5	0,5	0,6	0
6	29,92	0,08	0,06	0
7	49,27	0,13	0,14	0
8	44,89	0,11	0,09	0
9	44,89	0,11	0,09	0
10	59,75	0,25	0,12	0
11	84,79	0,21	0	0,5
12	84,79	0,21	0	0,5
13	84,79	0,21	0	0,5
14	188,15	0,5	0	0,8

Die Schichten 6 bis 10 wurden auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise und die übrigen Schichten auf die im Beispiel 17 beschriebene Weise hergestellt. Unter Verwendung der im Beispiel 1 beschriebenen Strahlungsquelle wurden die Schichten etwa 45 Minuten mit aktinischer Strahlung bildmäßig belichtet und dann 4 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methyläthylketon und Methylchloroform (7:3) durch Besprühen gewaschen. Alle erhaltenen elastomeren Druckformen ähnelten üblichen, aus Naturkautschuk hergestellten Druckformen für den Flexodruck in Bezug auf Druckleistung, Druckfähigkeit und Qualität der bedruckten Materialien.

Beispiel 9

Sieben thermoplastische elastomere Schichten wurden aus dem Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (in Beispiel 4 beschrieben und als SIS bezeichnet), 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als Antioxydant, nachstehend als »AO« bezeichnet, einem der beiden äthylenisch ungesättigten Verbindungen Hexamethylenglykoldiacrylat, als »HD« bezeichnet, und Trimethylolpropantrimethacrylat, als »TT« bezeichnet, und einem der in der folgenden Tabelle genannten Polymerisationsinitiatoren hergestellt. Die Mengen der übrigen in den Schichten verwendeten Bestandteile in Gramm sind ebenfalls in der Tabelle genannt.

derjenigen üblicher gepreßter Druckformen aus Naturkautschuk vergleichbar war. Bei der Schicht Nr. 3 war die Wiedergabefähigkeit besser als bei den übrigen Druckformen. Ferner war bei dieser Druckform eine geringere Entwicklung erforderlich, um die belichteten Bereiche unlöslich zu machen.

Beispiel 10

Ein Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (Molekulargewicht 100 000, wobei der Polybutadienblock, der zu 40 Gewichtsprozent durch 1,2-Additionspolymerisation und zu etwa 60 Gewichtsprozent durch 1,4-Additionspolymerisation gebildet worden ist, 75 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats ausmacht) wurde auf die in der US-Patentschrift 34 31 323 beschriebene Weise hydriert. Der Polybutadienblock war zu mehr als 95% hydriert, während die Polystyrolblöcke zu weniger als 10% hydriert waren. Auf dem Walzenmischer wurden 80 g des hydrierten Blockmischpolymerisats, 8,0 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,2 g 2-Äthylanthrachinon, 0,8 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 0,4 g p-Methoxyphenol 20 Minuten bei 155°C geknetet und dann bei 140 bis 150°C auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise zu einer 2,8 mm dicken Platte gepreßt, wobei jedoch eine der verwendeten Deckfolien eine 0,1 mm dicke, harzbeschichtete Polyäthylenterephthalatfolie war, die im Beispiel IV der US-Patentschrift 27 79 684 beschrieben ist. Die Platte wurde 20 Minuten auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise bildmäßig belichtet. Anschließend wurde die unbeschichtete Deckfolie aus Polyäthylenterephthalat abgezogen und die Platte zwecks Entwicklung 1,5 Minuten mit Toluol besprüht, wobei ein Reliefbild gebildet wurde. Die entwickelte Platte wurde getrocknet und dann mit aktinischer Strahlung auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise durch den harzbeschichteten Schichtträger 30 Minuten nachbelichtet, wodurch ein für den Flexodruck geeignetes, elastomeres Reliefbild erhalten wurde, das eine höhere Beständigkeit gegen oxydativen Angriff hatte als in üblicher Weise hergestellte Druckformen aus Naturkautschuk.

Beispiel 11

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte wurde auf die im Beispiel 10 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß das Blockmischpolymerisat im wesentlichen vollständig hydriert wurde, wodurch die Doppelbindungen des Butadiens und des Styrols gesättigt wurden. Eine zweite lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte wurde in der gleichen Weise aus 110 g des hydrierten Blockmischpolymerisats, 8 g Trimethylolpropantrimethacrylat, 0,2 g 2-Äthylanthrachinon, 1,1 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 0,40 g p-Methoxyphenol hergestellt. Je eine elastomere Druckform, die fest an der beschichteten Trägerfolie aus Polyäthylenterephthalat haftete, wurde aus den beiden lichtempfindlichen Platten durch bildmäßige Belichtung und Verarbeitung auf die im Beispiel 10 beschriebene Weise hergestellt. Im Vergleich zu in üblicher Weise hergestellten Naturkautschukplatten konnten die in der beschriebenen Weise hergestellten elastomeren Druckformen länger für den Flexodruck verwendet werden, bevor der Angriff von Ozon und Sauerstoff auf die Druckformen den Druckausfall verschlechterte.

Beispiel 12

Auf dem Walzenmischer wurden 80 g des im Beispiel 10 beschriebenen teilhydrierten Blockmischpolymerisats, 12 g Trimethylolpropantriäthylacrylat, 0,8 g Benzoinmethyläther und 0,8 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol bei 155°C bis zur homogenen Vermischung geknetet.

Das Gemisch wurde dann zwischen zwei 51 µ dicken, unbeschichteten, biaxial orientierten, heißfixierten Polyäthylenterephthalatfolien auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise zu einer 2,8 mm dicken Platte heißgepreßt. Eine zweite lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte wurde in der gleichen Weise hergestellt, wobei jedoch 80 g des im Beispiel 11 beschriebenen, vollständig hydrierten Blockmischpolymerisats an Stelle des obengenannten, teilhydrierten Blockmischpolymerisats verwendet wurden. Nachdem eine der Polyesterdeckfolien durch eine Polyäthylfolie ersetzt war, wurde jede Probe auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise 30 Minuten bildmäßig belichtet. Die Polyäthylfolie wurde abgestreift, worauf jede Probe 2 Minuten durch Besprühen mit Toluol gewaschen wurde unter Lieferung eines elastomeren Reliefbildes, das nach dem Trocknen und anschließender Nachbelichtung für 10 Minuten in der gleichen Weise als Druckform zum Bedrucken von Polyäthylen verwendet wurde. Beide Druckformen hatten eine wesentlich bessere Beständigkeit gegen Angriff durch Ozon als gleiche Druckformen, die in üblicher Weise aus Naturkautschuk hergestellt worden waren.

Beispiel 13

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte wurde wie folgt hergestellt: Auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise wurden 2166 g eines Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisats (im Beispiel 4 beschrieben), 180 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 22,5 g Benzoinmethyläther, 5,4 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 240 g naphthenisches Öl, 360 g α-Methylstyrol-Vinyltoluol-Mischpolymerisat (Schmelzviskosität etwa 10 Poise bei 160°C) und 30 g mikrokristallines Wachs gemischt. Das Gemisch wurde durch einen Schmelzextruder gegeben und bei etwa 115°C durch eine 15,2-cm-Breitschlitzdüse extrudiert. Das Extrudat wurde etwa 10 Minuten in kaltem Wasser gekühlt. Anschließend wurde es auf 85°C vorgewärmt und dann bei etwa 110°C zwischen zwei Polyesterfolien in einem Laboratoriums-Vierwalzenkalandrier kalandriert, wobei eine elastomere, lichtempfindliche Platte von 2,8 mm Dicke anfiel. Eine der Polyesterfolien war eine 51 µ dicke, unbeschichtete, biaxial orientierte, heißfixierte Polyäthylenterephthalatfolie. Die andere Folie war eine 0,1 mm dicke, biaxial orientierte, unter Wärmeeinwirkung entspannte Polyäthylenterephthalatfolie, die wie die im Beispiel 10 beschriebene Folie mit einem dünnen Harzüberzug versehen war.

Die 51 µ dicke Polyesterdeckfolie wurde durch eine 12,7 µ dicke Polypropylenfolie ersetzt. Die Probe wurde auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise 20 Minuten durch ein transparentes Negativ des Bildes einer Dichtung belichtet. Nach Entfernung der Polypropylen-Deckfolie wurde die elastomere Oberfläche der Probe mit einer Bürste behandelt, die mit einem Gemisch von Trichloräthylen und Äthanol (3 : 1) befeuchtet war. Die Probe wurde dann getrocknet und 10 Minuten mit der obengenannten aktinischen Strahlung nachbelichtet. Die verbliebene Polyesterträgerfolie wurde abgestreift. Die erhaltene elastomere Dichtung hatte eine Dicke von 2,67 mm und eine Shore-Härte A von 45. Sie glich genau einem Positiv des Originaltransparents und konnte ohne bleibende Deformierung gepreßt oder gereckt werden. Eine zweite komplizierte Dichtung wurde in der gleichen Weise aus einem Transparent mit dem Negativbild einer unregelmäßigen Wabenstruktur hergestellt.

Beispiel 14

Ein lichtempfindliches Material, das sich für die Herstellung von Druckformen mit tiefem Relief für die Verwendung in der Druckerpresse eignet, wurde wie folgt hergestellt: Ein mit Zwischenschicht versehener Schichtträger wurde unter Verwendung von zinnplattiertem Stahl von 40,6 cm Breite und 0,16 mm Dicke auf die im Beispiel 3 der deutschen Patentschrift 19 59 716 beschriebene Weise hergestellt.

Ein Klebstoff wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt: A) 100 g einer 18% Feststoffe in einem Lösungsmittelgemisch aus Dioxan, Toluol und Cyclohexanon (30:46:2) enthaltenden Lösung, wobei die Feststoffe aus einem Copolyester bestanden, der aus einem Reaktionsgemisch aus einem Überschuß von Äthylenglykol und Dimethylterephthalat, Dimethylisophthalat, Dimethylsebacat und Dimethyladipat im Molverhältnis der letztgenannten vier Reaktionsteilnehmer von 4:4:1:1 hergestellt worden war, B) 3,33 g der im Beispiel 1 der deutschen Patentschrift 19 59 716 beschriebenen Polyisocyanatlösung und C) 11,25 g einer 20% Feststoffe in einem Lösungsmittelgemisch aus Methyläthylketon und Dioxan (1:1) enthaltenden Lösung, deren Feststoffe aus dem im Beispiel 1 der deutschen Patentschrift 19 59 716 beschriebenen Epoxharz bestanden.

Dieser Klebstoff wurde auf den mit Zwischenschicht versehenen, zinnplattierten Stahlträger in einer Schichtdicke von etwa 38 µ aufgetragen. Der Klebstoff wurde getrocknet und gehärtet, indem er 1 Minute auf 230°C erhitzt wurde, wobei eine etwa 7,6 µ dicke Klebstoffschicht gebildet wurde.

Eine Schutzschichtlösung wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt: A) 100 g einer 20% Feststoffe in einem Lösungsmittelgemisch von Methyläthylketon und Methylcellosolve (7:3) enthaltenden Lösung, deren Feststoffe aus einem fotopolymerisierbaren Gemisch bestanden, das auf die im Beispiel 1 der US-Patentschrift 30 12 952 beschriebene Weise hergestellt worden war, und B) 1,60 g Benzoylperoxid (thermischer Initiator).

Das Schutzschichtgemisch wurde in einer Dicke von 127 µ auf den klebstoffbeschichteten Schichtträger aufgetragen. Es wurde getrocknet und gehärtet, indem 1 Minute auf 230°C erhitzt wurde, wobei eine teilweise polymerisierte Schutzschicht einer Dicke von etwa 25,4 µ gebildet wurde.

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Schicht wurde auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise aus folgenden Bestandteilen hergestellt: 61,69 g Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockmischpolymerisat des Beispiels 1, 16,0 g 1,4-Butandiolacrylat, 0,20 g 2-Äthylanthrachinon, 0,25 g p-Methoxyphenol und 0,15 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol. Diese Schicht wurde auf den vorstehend beschriebenen, beschichteten, zinnplattierten Stahlträger durch Heißpressen bei 230°C zwischen dem Schichtträger und einer unbeschichteten Polyesterfolie 25 Minuten unter Verwendung von 0,76-mm-Distanzstücken laminiert. Nach der Entfernung der Polyesterdeckfolie wurde die lichtempfindliche Schicht entsprechend Beispiel 2 25 Minuten bildmäßig belichtet und dann durch Besprühen mit Tetrahydrofuran 4 bis 5 Minuten gewaschen. Das hierbei erhaltene Relief hatte eine Tiefe von 0,71 mm und nach der Nachbelichtung entsprechend Beispiel 2 eine Shore-Härte D von 43. Das Reliefbild war geschmeidig, elastisch und nicht spröde. Die Druckform für die Druckerpresse konnte in einem Winkel von 180°

gebogen werden, ohne daß das Relief riß. Die Platte wurde auf einen Druckzylinder von 10,2 cm Durchmesser aufgespannt, mit Druckfarbe eingefärbt und für den Druck verwendet, wobei einwandfreie gedruckte Reproduktionen des Negativs des Bildtransparents erhalten wurden.

Beispiel 15

Ein lichtempfindliches, thermoplastisches, elastomeres Gemisch wurde aus folgenden Bestandteilen auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise aus 50 g eines Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisats (im Beispiel 4 beschrieben), 2,8 g Polyoxypropyltrimethylolpropantriacyrat (Molekulargewicht 462) und 0,21 g Benzoinmethyläther hergestellt. Die Probe wurde auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise zu einer 1,02 mm dicken Platte gepreßt, wobei jedoch eine der Polyesterdeckfolien durch eine 51 µ dicke Polyimidfolie, die auf die im Beispiel 19 der US-Patentschrift 31 79 634 beschriebene Weise hergestellt worden war, ersetzt wurde.

Die Polyesterdeckfolie wurde entfernt und die Probe auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise 15 Minuten unter vermindertem Druck unter Stickstoff 15 Minuten bildmäßig belichtet. Die Platte wurde dann 3,5 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Äthylacetat und Methylchloroform (7:3) durch Besprühen gewaschen. Das elastomere Reliefbild ergab bei Verwendung auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise eine getreue Reproduktion eines Negativs des Originaltransparents.

Beispiel 16

Fünf Proben von je 120 g wurden auf die im nachstehenden Beispiel 17 beschriebene Weise hergestellt, belichtet und verarbeitet mit dem Unterschied, daß jede Probe 5 Gewichtsprozent Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,5 Gewichtsprozent Benzoinmethyläther, 0,2 Gewichtsprozent 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und eine der folgenden Verbindungen enthielt:

Schicht Nr.	Gewichtsprozent	Komponente
1	0,3	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol
2	0,3	2-(4-Hydroxy-3,5-tert-butylanilin)-4,6-bis-(n-octylthio-1,3,5-triazin)
3	1,5	1,1,3,3-Tetramethyl-2-thioharnstoff
4	10,0	Leinöl
5	15,0	α-Methylstyrol-Vinyltoluol-Copolymerisat (Schmelzviskosität 35 Poise bei 140°C)

Im Vergleich zu der gemäß Beispiel 17 hergestellten lichtempfindlichen Schicht hatten die Schichten 1 und 2 eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Ebenso waren die aus den Schichten 3, 4 und 5 hergestellten Druckformen weniger anfällig gegenüber Schäden durch Ozonangriff und Ribbildung durch Alterung und Biegen.

Beispiel 17

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Schicht wurde aus 180,3 g Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 4 beschrieben), 10,0 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 1,0 g Benzoinmethyläther, 0,45 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 0,6 g 2,2-Methyl-6-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), 0,6 g Dilaurylthiodipropionat, 5,0 g 3-Cyclohexenylidenmethylbenzyläther und 2 g mikrokristallinem Wachs hergestellt. Die Bestandteile wurden auf einem Walzenmischer von 15,2 · 30,5 cm bei 120°C gemischt, das Gemisch auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise zu einer Platte gepreßt und anschließend 10 Minuten bildmäßig belichtet. Die belichtete Fläche wurde 4 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Äthylacetat und Methylchloroform (7:3) durch Besprühen gewaschen, getrocknet und dann 10 Minuten nachbelichtet. Das elastomere Relief zeigte nach einer Lagerzeit von 6 Monaten keine Anzeichen von Rißbildung durch Ozonangriff. Ebenso zeigte eine in der gleichen Weise hergestellte und um 25% gedehnte und gekrümmte Druckform nach 7 Tagen keine offensichtlichen Schäden durch Ozoneinwirkung. Beide Druckformen wurden in eine Druckerpresse eingespannt und ergaben einwandfreie Drucke.

Beispiel 18

Eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Schicht wurde auf die im Beispiel 17 beschriebene Weise zwischen Polyesterdeckfolien aus folgenden Bestandteilen hergestellt: 232,42 g Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 4 beschrieben), 2,36 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,59 g 2-Äthylanthrachinon und 0,58 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol. Nach bildmäßiger Belichtung auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise für 25 Minuten wurde die belichtete Fläche durch Besprühen mit einem Lösungsmittelgemisch aus 2-Butanon und Methylchloroform (3:2) gewaschen. Die Probe wurde getrocknet und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise 45 Minuten mit aktinischer Strahlung belichtet, wobei eine elastomere Druckform mit einer Relieftiefe von 0,61 mm und einer Shore-Härtung A von 43 erhalten wurde. Eine 6,35 mm dicke, elastomere Druckform wurde in der gleichen Weise hergestellt. Bei Verwendung als Druckform für den Flexodruck zum Bedrucken von Wellpapier zeigte diese Druckform eine Wiedergabefähigkeit, die mit derjenigen einer üblichen Druckform aus Gummi wenigstens vergleichbar war.

Beispiel 19

Eine lichtempfindliche Schicht wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt: 30,04 g Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 1 beschrieben), 100 ml Cyclohexan, 7,46 g Triäthylenglykoldiacrylat, 0,0711 g 2-Äthylanthrachinon, 0,0872 g p-Methoxyphenol und 0,06 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol. Das Blockmischpolymerisat und das 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wurden in Cyclohexan am Rückflußkühler erhitzt, bis sich eine viskose Lösung gebildet hatte, worauf die anderen Bestandteile als Lösung in Cyclohexan zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde erhitzt und gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Die Lösung wurde zur Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck auf 70°C erhitzt. Das erhaltene Material wurde auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise zwischen zwei Aluminiumfolien

zu einer 0,76 mm dicken elastomeren Schicht gepreßt und in der gleichen Weise belichtet. Hierbei wurde eine transparente Folie erhalten, die härter war als die unbelichtete Folie und sich nicht löste, wenn sie 16 Stunden in Tetrahydrofuran getaucht wurde.

Beispiel 20

Eine Lösung von 22,79 g Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 4 beschrieben), 20,00 g 2,2-Dimethylolpropandiacrylat, 0,50 g Benzophenon, 0,15 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon, 0,06 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 1,5 g naphthenischem Öl und 5 g des Esters von Pentaerythrit und hydriertem Colophonium in 100 ml Methylchloroform wurde hergestellt und unter Verwendung einer auf 0,15 mm eingestellten Rakel auf eine 0,1 mm dicke Folie aus Polytetrafluoräthylen geschichtet. Nach dem Trocknen wurde die lichtempfindliche Schicht durch Heißenpressen bei 105°C auf die Kupferseite einer kupferplattierten, glasfaserverstärkten Epoxharzplatte laminiert. Die Deckfolie aus Polyfluoräthylen wurde abgestreift, durch eine 25,4 µ dicke Propylenfolie ersetzt und auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise 5 Minuten bildmäßig belichtet. Die Deckfolie wurde entfernt und die belichtete Oberfläche 3,5 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Methylchloroform und Äthylacetat (3:7) gebürstet. Die Platte wurde in eine bei 40°C gehaltene und gerührte Eisen(II)-chloridlösung getaucht. Die den unbelichteten Teilen der Schicht entsprechenden Flächen wurden weggeätzt, und die zurückbleibende belichtete Schicht wurde mit Trichloräthylen entfernt, wonach ein negatives Kupferbild des ursprünglichen Transparents erhalten wurde.

Beispiel 21

Auf die im Beispiel 20 beschriebene Weise wurde eine lichtempfindliche Schicht hergestellt, die auf eine kupferplattierte, glasfaserverstärkte Epoxharzplatte laminiert und mit einer Deckfolie aus Polypropylen versehen war. Die lichtempfindliche Schicht wurde 5 Minuten durch das Transparentbild einer gedruckten Schaltung mit Hilfe eines Xenon-Bogenlampen-Belichtungsgerätes belichtet. Die unbelichteten Teile der Schicht wurden dann auf die im Beispiel 20 beschriebene Weise entfernt, wobei als Negativ das Resistbild der gedruckten Schaltung erhalten wurde. Die Resistplatte wurde mit Wasser gespült, dann 20 Sekunden in 25%ige Schwefelsäure getaucht, mit Wasser gespült, 25 Sekunden in 25%iger Ammoniumpersulfatlösung gespült, erneut mit Wasser gespült, 20 Sekunden in 25%ige Schwefelsäure getaucht und abschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die Resist-Kupferplatte wurde in ein Kupferpyrophosphat-Plattierbad der folgenden Zusammensetzung getaucht:

Kupfer (Cu^{+2})	30 g/l
Pyrophosphat ($\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$)	200 g/l
Nitrat (NO_3^{-1})	8 g/l
Ammoniak (NH_3)	2 g/l
Orthophosphat (HPO_4^{-2})	0,1 g/l

Dieses Bad wurde bei pH 8,2 und 50°C gehalten. Das Gewichtsverhältnis von Pyrophosphat zu Kupfer betrug 7,5. Die Plattierung wurde bei 1,5 V mit einer Kathodenstromdichte von 3,23 A/dm² vorgenommen.

Das Kupfer wurde im Elektroplattierbad 15 Minuten auf den ungeschützten, bildfreien Flächen der kupferplattierten Platte abgeschieden. Die Platte wurde dann aus dem Bad genommen und an der Luft getrocknet.

Das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer der Resistplatte wurde mit Gold überplattiert, worauf das Resist unter Verwendung von Methylchlorid abgezogen wurde. Die Platte wurde in Eisen(III)-chlorid von 45° B ϕ geätzt, wobei die plattierte, gedruckte Schaltung auf der Platte erhalten wurde.

Beispiel 22

Hergestellt wurde eine Lösung von 12,55 g Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (im Beispiel 4 beschrieben), 9,0 g Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,30 g Bis-(2-o-chlorphenyl-4,5-diphenylimidazolyl), 0,15 g Tris-(2-methyl-4-diäthylaminophenyl)-methan, 0,50 g naphthenischem Öl und 2,50 g des Esters von Pentacrythrit und hydriertem Colophonium in 75 ml Trichloräthylen. Diese Lösung wurde unter Verwendung einer auf 51 μ eingestellten Rakel auf eine mit der Bürste aufgeraute Aluminiumplatte aufgetragen. Nach dem Trocknen wurde die lichtempfindliche Oberfläche unter Verwendung einer Gummiquetsche mit einer 25,4 μ dicken Polypropylenfolie laminiert und dann auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise 2 Minuten bildmäßig belichtet. Die Polypropylenfolie wurde abgestreift und die freigelegte Schicht auf die im Beispiel 20 beschriebene Weise 2,5 Minuten unter Behandlung mit einer Bürste entwickelt. Die Aluminiumplatte mit dem entwickelten Bild wurde mit Gummiarabikum überzogen und die Bildfläche mit Wasser benetzt und mit üblicher oleophiler Druckfarbe für den Flachdruck eingefärbt. Die den unbelichteten Bereichen der Platte entsprechenden Flächen nahmen die Druckfarbe nicht an, während die den belichteten Flächen der Platte entsprechenden Stellen die Druckfarbe annahmen. Das eingefärbte Bild wurde auf Papier als Druckträger gedruckt, wobei ein negatives Bild der ursprünglichen transparenten Kopiervorlage erhalten wurde.

Beispiel 23

Eine 6,35 mm dicke, lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Schicht wurde auf die im Beispiel 18 beschriebene Weise hergestellt, belichtet und verarbeitet mit dem Unterschied, daß vor der Belichtung beide Polyesterdeckfolien entfernt wurden. Die lichtempfindliche, selbsttragende, elastomere Schicht konnte gedehnt und um einen Zylinder oder andere Gegenstände dieser Art gezogen werden. Nach bildmäßiger Belichtung und Waschen mit einem Lösungsmittel wurde eine 6,35 mm dicke elastomere Schicht mit einem 0,61 mm dicken Relief erhalten, das in bezug auf Wiedergabefähigkeit und Druckausfall wenigstens mit einer üblichen Gummidruckform vergleichbar war.

Beispiel 24

Eine mit einem Polyamid beschichtete Polyesterdeckfolie wurde hergestellt, indem eine Lösung von 5 g eines in Alkohol löslichen Polyamidharzes in 100 ml eines Lösungsmittelgemisches von Methanol und Chloroform (1:1) mit einer auf 152 μ eingestellten Rakel auf eine 51 μ dicke unbeschichtete, biaxial orientierte, heißfixierte Polyäthylenterephthalatfolie aufgetragen wurde. Das verwendete Polyamidharz war farblos, transparent, hatte einen Schmelzpunkt von 149 bis 156°C, ein spezifisches Gewicht von 1,08 bei 23°C und eine

Brookfield-Viskosität von 30 cP in einer 10%igen Methanollösung bei 25°C. Die Schicht trocknete zu einem 38 μ dicken glatten, harten, flexiblen Film.

Eine 28 mm dicke lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Platte zwischen den Polyesterfolien wurde auf die im Beispiel 15 beschriebene Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß eine der Polyesterdeckplatten mit der oben beschriebenen Polyamidfolie beschichtet wurde, die auf die lichtempfindliche Oberfläche laminiert wurde. Die erhaltene Probe konnte ohne nachteilige Wirkung auf die lichtempfindliche Schicht gehandhabt werden. Die Polyesterdeckfolie wurde von der Polyamidoberfläche die an der lichtempfindlichen Schicht haftete, abgestreift. Ein bildtragendes Transparent wurde auf die harte, flexible, glatte Polyamidfläche gelegt. Die Lage des Transparents in dichter Berührung mit der Polyamidoberfläche konnte leicht eingestellt werden. Die lichtempfindliche Schicht wurde durch die Polyamidfolie und das Transparent 5 Minuten auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise belichtet. Die Platte wurde 3 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch von Trichloräthylen und Methanol gebürstet, wobei ein Reliefbild erhalten und die Polyamidfolie entfernt wurde. Nach dem Trocknen wurde das Reliefbild auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise nachbelichtet. Bei Verwendung als Druckform wurden Bilder erhalten, die eine getreue Wiedergabe des Diapositivs als Negativ darstellten.

Beispiel 25

Hergestellt wurde eine lichtempfindliche, thermoplastische, elastomere Schicht, die 70,25 Gewichtsteile Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockmischpolymerisat (vgl. Beispiel 4), 5,0 Teile Hexamethylenglykoldiacrylat, 0,75 Teile Benzoinmethylether, 15,0 Teile α -Methylstyrol-Vinyltoluol-Copolymerisat, 8,0 Teile naphthenisches Mineralöl, 1,0 Teil synthetisches Ceresinwachs und etwa 0,12 Teile 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthielt und auf die beiderseits eine Polyesterfolie wie im Beispiel 13 laminiert war mit dem Unterschied, daß die 51 μ dicke, heißfixierte Polyäthylenterephthalat-Deckfolie zuerst mit einem in Lösungsmitteln löslichen, harten, flexiblen Film beschichtet wurde. Die beschichtete Seite der Deckfolie wurde dann wie im Beispiel 13 während des Kalandrierprozesses auf die lichtempfindliche Schicht laminiert.

Die beschichtete Deckfolie wurde hergestellt durch Auftrag einer Lösung von 300 g Polyäthylen-Polyvinylacetat-Mischpolymerisat (18% Vinylacetat, Schmelzindex 125 bis 175 g/10 Minuten, ermittelt gemäß ASTM D-1238) und 27 g Stearinsäure in 21 Trichloräthylen unter Verwendung einer auf 0,15 mm eingestellten Rakel auf eine unbeschichtete, biaxial orientierte, heißfixierte Polyäthylenterephthalatfolie und anschließendes Trocknen bei 82°C.

Die lichtempfindliche Schicht konnte ohne wesentliche Änderung der Empfindlichkeit gehandhabt und mehrere Monate gelagert werden. Die 51 μ dicke Polyesterdeckfolie wurde von dem auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht haftenden Überzug aus Polyäthylen-Polyvinylacetat-Mischpolymerisat abgestreift. Die lichtempfindliche Schicht wurde dann 5 Minuten mit aktinischer Strahlung durch eine bildtragende Kopiervorlage, die auf die mit dem Mischpolymerisat beschichtete Oberfläche aufgelegt war, belichtet, wobei eine rotierende Belichtungsapparatur für Fotopolymersdruckformen verwendet wurde. Die mit dem

harten, flexiblen Mischpolymerisat beschichtete Oberfläche trennte sich nicht von der lichtempfindlichen Schicht, wenn das Material gebogen und gehandhabt wurde, und gewährleistete während der Belichtung mit aktinischer Strahlung einen gleichmäßigen, engen Kontakt des Transparents mit dem Material.

Die belichtete Probe wurde 5 Minuten mit einem Lösungsmittelgemisch aus Trichloräthylen und Äthanol (3 : 1) gebürstet, um den Mischpolymerüberzug und die unbelichteten Stellen der lichtempfindlichen, elastomeren Schicht zu entfernen. Die erhaltene, auf den Schichtträger aufgebrachte Reliefplatte wurde getrocknet und auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise nachbelichtet. Bei Verwendung als Druckform für den Flexodruck wurden mit ihr eine Wiedergabefähigkeit und ein Druckausfall erzielt, die wenigstens ebenso gut waren wie bei Verwendung von in üblicher Weise hergestellten Druckformen aus Gummi.

Beispiel 26

Ein lichtempfindliches Material wurde auf die im Beispiel 25 beschriebene Weise hergestellt und dann 10

Minuten durch den 1 mm dicken, durch Wärme entspannten Schichtträger aus Polyäthylenterephthalat mit aktinischer Strahlung aus einer parallelen Reihe von 3-UV-Glühlampen aus einem Abstand von 38 mm belichtet. Dann wurde wie im Beispiel 25 die 51 μ dicke, heißfixierte Deckfolie aus Polyäthylenterephthalat vom Material abgestreift, das 4 Minuten bildmäßig belichtet und entwickelt wurde, wobei ein für den Flexodruck geeignetes Reliefbild erhalten wurde.

Das aus dem vorbelichteten Material hergestellte Reliefbild war dem gemäß Beispiel 25 hergestellten gleichen Reliefbild überlegen, da die Tiefe des entwickelten Reliefs auf 0,89 mm begrenzt war, die Hintergrundflächen keine Kratzer durch die Bürste zeigten und die Quellung durch das Lösungsmittel während der Verarbeitung geringer und demzufolge die Trockenzeit kürzer war. Ferner wurde der weitere Vorteil erzielt, daß die Maßhaltigkeit der lichtempfindlichen Materialien vor der bildmäßigen Belichtung besser war und damit die Lagerung und Handhabung vereinfacht wurden. Ferner wurde aus den gleichen Gründen die Notwendigkeit der Nachbelichtung nach der bildmäßigen Belichtung ausgeschaltet.